# Die Diffusion von Gasen in festen Körpern; untersucht am Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

**Heinz-Werner Koch**

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 1940
Tag der Promotion: 23. September 1940

N 46

# Die Diffusion von Gasen in festen Körpern; untersucht am Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

**Heinz-Werner Koch**

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 25. April 1940
Tag der Promotion: 23. September 1940

Berichterstatter: Prof. Dr. P. A. Thießen
Prof. Dr. E. Landt

*Sonderdruck aus den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft*
*(Heft 9, 1940)*

Es ist bekannt, daß die Reaktionsfähigkeit eines festen Körpers nicht nur vom chemischen Charakter, sondern auch vom Zerteilungsgrad und von seiner Oberfläche abhängt. Die Untersuchung von Oberflächen aktiver Körper ist deshalb das Ziel zahlreicher Untersuchungen gewesen[1]). Diese haben ergeben, daß für die Wirkung der aktiven festen Substanzen die Größe und Zugänglichkeit der sogenannten inneren Oberfläche besondere Bedeutung haben. Indes ist es mit den üblichen Verfahren bisher kaum möglich gewesen, tatsächlich festzustellen, wann und in welchem Umfange zur Reaktion gelangende gasförmige Komponenten in einen katalysierenden festen Körper einzudringen vermögen, d. h. wie weit sich die „innere Oberfläche" an der Umsetzung beteiligt. Die vorliegende Arbeit gehört in die Reihe der Untersuchungen, die versuchen, in diese Frage Einblick zu erhalten. Als Untersuchungsobjekte wurden Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd, also Grundsubstanzen bekannter Katalysatoren, gewählt. Ihr Vergleich wurde deshalb angestrebt, weil zwar bekannt ist, daß durch den Aluminium-Zusatz ein Zurückgehen der Oberfläche und damit der katalytischen Eigenschaften verhindert wird[2]), aber noch ungeklärt ist, worauf diese praktische Beobachtung beruht. Die grundsätzliche Fragestellung der vorliegenden Arbeit ist nun, ob und in welchem Umfange Gase in mehr oder weniger gealtertes Eisenoxyd einzudringen vermögen. Im Vergleich dazu sollte geprüft werden, ob durch den Zusatz von Aluminiumoxyd zum Eisenoxyd die Zugänglichkeit für Gase gegenüber dem reinen Eisenoxyd wächst, d. h. ob neue Diffusionswege entstehen und dadurch die wirksame Oberfläche vergrößert wird, oder ob schon vorhandene Poren stabilisiert werden. Wir hofften dabei auch über die Art des Einbaus der Fremdsubstanz Einblicke zu gewinnen.

Die untersuchten Präparate wurden durch Fällung von Eisennitrat bzw. Eisen-Aluminiumnitrat[3]) mit Ammoniak bei 20° gewonnen[4]). Die Hydroxyde wurden sehr sorgfältig gewaschen und mit Alkohol-Äther getrocknet. Im Röntgenlicht zeigten sie keine Interferenzen, waren also noch röntgenographisch „amorph"[5]). Für die noch zu beschreibende radioaktive Untersuchung wurde bei einem Teil der Präparate vor der Fällung mit $NH_3$ zu der Nitratlösung Radiothor zugefügt, und zwar in Gewichtsmengen, die praktisch unendlich klein waren[6]).

---

[1]) R. Fricke u. Mitarbb., z. B. B. **72**, 1199 [1939]; O. Hahn u. Mitarbb., z. B. Ztschr. physik. Chem. [B] **37**, 81 [1937]; G. F. Hüttig u. Mitarbb., z. B. Ztschr. Elektrochem. **40**, 306 [1934].

[2]) A. Mittasch u. E. Keunecke, Ztschr. Elektrochem. **38**, 666 [1932].

[3]) Es wurden 10 Mol.-% $Al_2O_3$, bezogen auf die Oxyde, zugesetzt.

[4]) O. Hahn u. V. Senftner, Ztschr. physik. Chem. [A] **170**, 191 [1934]; O. Hahn u. G. Graue, Kolloid-Beih. **32**, 403 [1931].

[5]) Der Begriff „röntgenographisch amorph" deckt sich nicht immer mit dem gewöhnlichen Begriff „amorph"; vergl. R. Fricke u. E. Gwinner, Ztschr. physik. Chem. [A] **183**, 165 [1939].

[6]) Hrn. Dr. Riehl u. Hrn. Dr. Wolff v. d. Auer-Ges. möchten wir an dieser Stelle für die Überlassung der radioaktiven Präparate herzlich danken.

## Einfluß der Alterung auf die Zugänglichkeit der Oberfläche.

Eisenoxyd und ähnliche hochdisperse Substanzen ändern sich beim Erhitzen zunächst noch stark. Für die vorliegende Untersuchung war es wichtig, mit definierten Präparaten zu arbeiten. Es wurden deshalb zunächst der Einfluß der Erhitzungstemperatur und Erhitzungsdauer auf diese studiert.

Ein Verfahren, das für unsere Fragestellung geeignet erschien, ist die von O. Hahn angegebene Emaniermethode[7]). Das Verfahren besteht darin, daß in den zu untersuchenden Stoff eine radioaktive Substanz möglichst homogen eingebaut wird, die bei ihrem Zerfall die gasförmige Emanation liefert. Diese kann nun durch die in der Substanz vorhandenen Poren und Kanäle[8]) heraustreten. Je zahlreicher die Poren, um so mehr Emanation gelangt nach außen. Die jeweils abgegebene Emanation wurde sowohl mit getrockneter Luft als auch mit äußerst reinem Stickstoff[9]) als Trägergas in den Strömungsaufsatz eines Emanations-Elektroskopes gedrückt und dort die α-Aktivität gemessen. Wesentliche Unterschiede zwischen den in Luft und in Stickstoff ausgeführten Messungen wurden nicht festgestellt.

Die Kurve in Abbild. 1, die zunächst eine sehr starke Abgabe von Emanation zeigt, läßt in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen[10]) erkennen, daß in derartigen Präparaten zunächst eine sehr starke Fehlordnung des Gitters vorliegt, die zum Auftreten zahlreicher Poren und Kanäle führt. Diese Fehlordnung, die sich auch aus dem anfänglichen Fehlen der Röntgeninterferenzen ergibt, geht bei Temperatursteigerung sehr schnell zurück. Im Falle des Eisen-Aluminiumoxyds wird dieser Rückgang bei etwa 500° sehr schnell und ist bereits bei etwa 600° beendet. Die ursprünglich vorhandenen Diffusionswege heilen dabei weitgehend aus, wobei möglicherweise an Stelle zahlreicher atomarer Poren einzelne grobe Risse treten können. Die Kurve zeigt, daß oberhalb dieser Temperatur bis etwa 850° praktisch keine Änderungen mehr erfolgen. Der oberhalb von 850° einsetzende Anstieg beruht auf grundsätzlich anderen Ursachen und wird später noch ausführlich diskutiert.

Abbild. 1. Erhitzungskurve von nicht vorerhitztem Eisen-Aluminiumoxyd.

Vergleicht man damit Messungen, die an reinem Eisenoxyd durchgeführt wurden[11]), so scheint sich zu ergeben, daß dort die schnelle Alterung um etwa

[7]) O. Hahn, Naturwiss. **17**, 295 [1929].

[8]) Nach R. Fricke geht Emanation durch Kanäle bis 4 Å Weite hindurch.

[9]) H. Kautsky u. H. Thiele, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **152**, 342 [1926].

[10]) O. Hahn u. V. Senftner, l. c.; G. Graue u. N. Riehl, Angew. Chem. **52**, 112 [1939].

[11]) Vergl. H. Götte, Ztschr. physik. Chem. [B] **40**, 207 [1938].

100° früher einsetzt und auch entsprechend früher beendet ist. Man könnte daraus schließen, daß der Aluminium-Zusatz im Eisenoxyd die Beibehaltung des Desorientierungszustandes stabilisiert.

## Die Änderung der Dichte bei der Alterung.

Das eben beschriebene Ausheilen der Poren und anderer Gitter-Unregelmäßigkeiten muß aber auch an einer Änderung der Dichte dieser Substanzen zu erkennen sein. Zur Bestimmung der Dichte von pulverförmigen Körpern bedient man sich gewöhnlich der Pyknometer-Methode, bei welcher der von der Substanz unbesetzte Raum durch eine Flüssigkeit — z. B. Wasser oder Xylol — eingenommen wird. Nun verhindert jedoch die Größe der Flüssigkeitsmoleküle ein Eindringen in Poren und Risse atomarer Abmessung, weswegen das nach dieser Methode gemessene spezifische Volumen bei porösen Substanzen zu groß ermittelt werden kann. Im Gegensatz dazu gelingt es mit der Emanations-Beladungsmethode[12]), auch diese feinen Poren durch die Messung zu erfassen. Das Wesen des Verfahrens besteht darin, daß das spezifische Volumen einer festen Substanz einmal in der sonst üblichen Weise durch das verdrängte Volumen einer Flüssigkeit — wie z. B. Wasser oder Xylol — bestimmt wird. Im Vergleich dazu wird nun untersucht, welche Menge Luft die gleiche Substanz in einem Pyknometer zu verdrängen imstande ist. Die Bestimmung des von fester Substanz nicht angefüllten Raumes erfolgt also in diesem Falle statt durch eine Flüssigkeit durch Luft, die mit Emanation als radioaktivem Indicator „gefärbt" wird. Das Emanations-Luftgemisch dringt bis in die feinen Poren und Risse der Substanz ein, und es stellt sich innerhalb einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht zwischen der Emanation innerhalb und außerhalb der Poren ein. Die Menge des Emanations-Luftgemisches wird dann in dem mit Substanz gefüllten Pyknometer radioaktiv bestimmt und im Vergleich dazu die in einem leeren Pyknometer enthaltende Menge, die gleichzeitig ein Maß für die Emanations-Konzentration darstellt. Die Differenz beider Messungen ergibt den von der festen Substanz ausgefüllten Raum. Auf diese Weise läßt sich der wahre Raumbedarf eines porösen Körpers messen. Ergeben sich gegenüber dem Xylolverfahren Abweichungen, so lassen sich daraus auf die Art der Poren Schlüsse ziehen. Wir haben daher mit beiden Verfahren untersucht, ob und in welcher Weise sich die Dichte unserer Substanzen bei der Alterung ändert.

### A) Reines Eisenoxyd.

Berechnung des spezifischen Volumens und des spezifischen Gewichtes von Eisenoxyd nach dem Emanations-Beladungs-Verfahren.

| | Emanationsmenge, nach γ-Strahlung | Gewicht des $Fe_2O_3$ |
|---|---|---|
| Pyknometer mit $Fe_2O_3$, 5 ccm | 47.3 | 7.4371 g |
| Leeres Pyknometer, ... 5 ccm | 79.2 | — |

[12]) G. Graue u. N. Riehl, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **233**, 365 [1937].

a) Das vom $Fe_2O_3$ besetzte Volumen beträgt:

$$\frac{5 \times (79.2—47.3)}{79.2} = 2.01 \text{ ccm}$$

b) Die Dichte des $Fe_2O_3$ beträgt:

$$\frac{7.4371 \text{ g}}{2.01 \text{ ccm}} = 3.7$$

Tafel 1.

Änderung der Dichte von Eisenoxyd beim Altern.

| Temperatur | Dichte (Emanations-Verfahren[13]) | Dichte bei 20° (Xylol-Verfahren) |
|---|---|---|
| 20° | — | 2.3 |
| 250° | 3.7 | 3.3 |
| 250° | 4.3 | 3.4 |
| 300° | 4.5 | 3.6 |
| 450° | 4.9 | 4.4 |
| 450° | 5.0 | 4.5 |
| 600° | 5.1 | 4.8 |
| 800° | — | 5.1 |
| 1000° | — | 5.1 |

Ein Vergleich der beiden Verfahren zeigt, daß ein gleicher Endwert von *d* 5.1 g/ccm erhalten wird. Es folgt daraus, daß bei langer Erhitzung auf höhere Temperatur im Eisenoxyd praktisch keine oder nur noch so grobe Poren enthalten sind, daß nicht nur Luft-Emanation sondern auch Xylol in sie eindringt. Die für niedrige Temperaturen gefundenen Werte zeigen deutlich, daß das Gefüge des Oxyds zunächst locker ist. In diesem Bereich liefert das Emanations-Beladungsverfahren ein wesentlich höheres spezifisches Gewicht. Dieser Befund deutet darauf hin, daß nicht oder nur kurze Zeit gealtertes Eisenoxyd von Poren atomarer Abmessung durchsetzt ist, in die ein Eindringen der großen Xylol-Moleküle nicht möglich ist, während Gase wie das Luft-Emanationsgemisch eindringen können.

Nach Durchführung einer energischen Alterung durch langes oder sehr hohes Erhitzen sind die atomaren Poren durch Ausheilung des Gitters und Sammelkrystallisation verschwunden. Die Tafel 2 auf S. 988 zeigt, daß auch bei langer Erhitzungsdauer und hohen Temperaturen praktisch keine weitere Änderung mehr eintritt.

Es ergeben sich für die verschiedenen Beladungs-Temperaturen praktisch die gleichen Werte, die sich im übrigen mit dem nach dem Xylol-Verfahren ermittelten Wert decken[14]). Gründlich gealtertes Eisenoxyd hat also un-

[13]) Ein Zimmertemperatur-Wert konnte wegen der hier stattfindenden Adsorption nicht gemessen werden. Vergl. hierzu den Abschnitt: „Die Gasadsorption an Eisenoxyd".

[14]) Die mit dem Emanations-Verfahren erhaltenen Werte streuen stärker als solche, die mit dem üblichen Xylol-Verfahren erhalten werden; das liegt in der Genauigkeit der Meßmethode begründet, da es sich um Differenzmessungen handelt, bei denen sich Fehler addieren können.

Tafel 2.

Dichte von Eisenoxyd nach langer Erhitzung auf 450°.

| Temperatur, vorerhitzt auf 450° | Dichte nach dem Emanations-Beladungsverfahren | Dichte nach dem Xylol-Verfahren |
|---|---|---|
| 150° | 5.22 | |
| 200° | 5.18 | |
| 230° | 5.25 | |
| 240° | 5.06 | vorerhitzt auf 800°, |
| 250° | 5.20 | gemessen bei 20° |
| 280° | 4.98 | |
| 450° | 5.02 | 5.1 |
| 510° | 4.92 | |
| Mittlere Dichte ... | 5.1 | 5.1 |

abhängig von der Untersuchungstemperatur keine atomaren Poren, da Luft-Emanation nicht mehr einzudringen vermag.

## B) Eisen-Aluminiumoxyd.

In entsprechender Weise wurde am Eisen-Aluminiumoxyd (10 Mol.-% $Al_2O_3$) der Einfluß der Alterungsdauer untersucht. Ein kurze Zeit auf 450° vorerhitztes Präparat wurde bis zur Konstanz der gefundenen Werte bei einer Temperatur von 450° mit Luft-Emanation beladen. Die einzelnen Ergebnisse finden sich in Tafel 3.

Tafel 3.

Alterung von kurz vorerhitztem Eisen-Aluminiumoxyd bei 450° (Emanations-Beladungsverfahren).

| Erhitzung (Beladung) bei 450° in Stunden | Dichte | Erhitzung (Beladung) bei 450° in Stunden | Dichte |
|---|---|---|---|
| 80 | 3.4 | 352 | 4.9 |
| 164 | 4.05 | 415 | 5.1 |
| 224 | 4.7 | 475 | 5.0 |
| 287 | 5.1 | | |

Die nach dem Emanations-Beladungs-Verfahren ermittelten Werte zeigen, daß bei 450° noch lange Zeit erhebliche Veränderungen der Präparate stattfinden. Nicht oder zu kurz vorerhitzte Präparate enthalten demnach in erheblichen Mengen Poren und Risse, so daß sich zunächst ein niedriges spezifisches Gewicht ergibt, bis es schließlich einen Endwert von 5 erreicht.

Um sicherzustellen, daß die Ergebnisse nicht durch die Art der Verfahren bedingt sind, wurde eine zweite Versuchsreihe nach dem Xylol-Verfahren untersucht. Zum Unterschied wurde jetzt der Einfluß der Vorerhitzungstemperatur geprüft.

Die Tafeln 3 und 4 zeigen, daß sich nach beiden Untersuchungs-Verfahren Werte für die Dichte ergeben, die auf eine anfängliche starke Änderung des Präparates schließen lassen. Der Vergleich der Endwerte zeigt darüber hinaus,

Tafel 4.

Alterung von Eisen-Aluminiumoxyd mit steigender Temperatur (Xylol-Verfahren).

| Alterungs-Temperatur | Dichte bei 20° | Alterungs-Temperatur | Dichte bei 20° |
|---|---|---|---|
| 20° | 2.6 | 600° | 4.1 |
| 250° | 3.3 | 800° | 4.8 |
| 450° | 3.7 | 1000° | 4.9 |

daß das nach dem Emanations-Beladungs-Verfahren ermittelte spezifische Gewicht anscheinend etwas höhere Werte annimmt als das nach dem Xylol-Verfahren gemessene. Es folgt daraus, daß das gealterte Eisen-Aluminiumoxyd im Gegensatz zum reinen Eisenoxyd neben groben Poren, in die sowohl Emanation als auch Xylol eindringen, auch Poren atomarer Dimensionen enthalten muß, die lediglich für Gase wie das Luft-Emanationsgemisch zugänglich sind. Zur Stützung dieses Ergebnisses wurde ein auf 450° vorerhitztes Eisen-Aluminiumoxyd bei wechselnden Temperaturen nach dem Emanations-Verfahren gemessen (Tafel 5).

Tafel 5.

Dichte von Eisen-Aluminiumoxyd nach Erhitzung auf 450°.

| Meß-Temperatur (Vorerhitzung auf 450°) | Dichte (Emanations-Verfahren) | Dichte (Xylol-Verfahren) |
|---|---|---|
| 450 | 5.15 | vorerhitzt auf |
| 250 | 4.70 | 800—1000°, |
| 250 | 5.03 | gemessen bei 20° |
| 230 | 5.36 | |
| 300 | 5.55 | 4.8 |
| 340 | 5.03 | 4.9 |
| 410 | 4.90 | |
| 450 | 5.10 | |

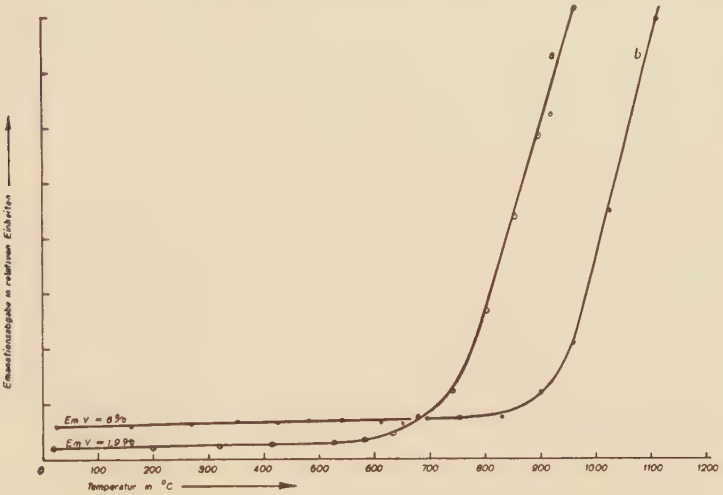
Trotz starker Meßschwankungen bei dem Emanations-Verfahren zeigt sich auch hier wieder, daß die Dichte-Werte bei vorbehandelten Präparaten offensichtlich höher liegen als die Vergleichswerte, die mit dem Xylol-Verfahren bestimmt wurden. Während also bei reinem Eisenoxyd (Tafel 2) die Alterung zu einer praktisch vollständigen Beseitigung der atomaren Poren geführt hat, scheinen hier noch Möglichkeiten zu bestehen, die zum Eindringen der gasförmigen Emanation in das feste Eisen-Aluminiumoxyd führen.

## Gasdiffusion im Gitter.

Um bei der Beurteilung von Diffusionvorgängen den unkontrollierbaren Einfluß von Alterungsvorgängen zu vermeiden, wurden auf Grund der bisherigen Ergebnisse die weiteren Versuche an längere Zeit vorerhitzten Präparaten ausgeführt. Es sollte nämlich nun untersucht werden, ob Gase, wie z. B. die Emanation, auch innerhalb des praktisch geordneten Gitters in meßbaren Zeiträumen in feste Substanzen dieser Art diffundieren können. Zunächst

wurden nach dem Emanier-Verfahren Erhitzungskurven der auf 800 bis 1000° vorerhitzten Präparate aufgenommen. In Abbild. 2 ist der typische Verlauf von je sechs aufgenommenen Kurven dargestellt.

Die Kurven a für das reine Eisenoxyd und b für das Eisen-Aluminiumoxyd zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Als Ordinate wurde die Emanationsabgabe in relativen Einheiten aufgetragen. Da es sich um hoch vorerhitzte




Abbild. 2. Erhitzungskurven auf 1000° vorerhitzter Präparate.
Kurve a: Eisenoxyd; Kurve b: Eisen-Aluminiumoxyd.

Präparate, die nicht mehr altern, handelt, ist die Emanationsabgabe bei steigender Temperatur bis zu einem gewissen Punkt konstant. Dann setzt bei höherer Temperatur ein Anstieg der Emanierkurve ein, der schließlich sehr steil wird. Diese erhöhte Emanationsabgabe und die hierdurch gekennzeichnete Auflockerung werden durch das Erreichen der Tammannschen Platzwechseltemperatur[15]) bewirkt. Durch die bei diesen Temperaturen einsetzende Bewegung der Molekülbausteine werden freie Räume, die unzugänglich zwischen den einzelnen Gitterblöcken liegen und Emanation enthalten können, durch neue interkrystalline Poren zeitweise miteinander verbunden, so daß die eingeschlossene Emanation die Möglichkeit erhält, zu entweichen. Nach den von uns durchgeführten Messungen scheint es, daß dieser Effekt durch den $Al_2O_3$-Zusatz zu etwas höheren Temperaturen[16]) verschoben wird. Der Anstieg der aufgenommenen $Fe_2O_3$-Kurven beginnt bei gleicher Versuchsanordnung[17]) im Mittel bei etwa 620°, die „Auflockerungstemperatur"

---

[15]) G. Tammann, Ztschr. angew. Chem. **39**, 869 [1926].

[16]) Vergl. auch G. F. Hüttig u. Mitarbb., Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **224**, 250 [1935].

[17]) Da bekannt ist, daß die Innehaltung einer konstanten Erhitzungsgeschwindigkeit die Vorbedingung für vergleichende Untersuchungen nach diesem Verfahren ist, wurde die Erhitzungsgeschwindigkeit in allen untersuchten Fällen konstant auf 7—8°/Min. gehalten. Es wurde im einzelnen nicht geprüft, ob sich die Knickpunkte bei Einhaltung anderer Bedingungen verschieben.

des Mischkatalysators liegt dagegen erst bei etwa 820°. Ein ähnliches Ergebnis hatten Untersuchungen von H. Kittel[18]) an einem Gemisch von $ZnO + Fe_2O_3$, das gegenüber reinem $Fe_2O_3$ einen um etwa 100° höher einsetzenden Anstieg der Emanierkurve zeigt.

### Bestimmungen des absoluten Emaniervermögens bei vorerhitzten Präparaten.

Das Emaniervermögen gibt uns die Diffusion eines Fremdgases (der Emanation) aus einer festen Substanz an. Es erschien wichtig, zu untersuchen, ob das absolute Emaniervermögen bei Eisenoxyd und dem Mischkatalysator Unterschiede zeigt. Dies erfolgte mit Hilfe der von O. Hahn beschriebenen Kapselmethode"[4]). Das Emaniervermögen wird hierbei durch Messung der β-Aktivität des aktiven Niederschlags ermittelt.

In allen untersuchten Fällen wurde gefunden, daß beim Mischoxyd das Rest-Emaniervermögen bei stark vorerhitzten Präparaten trotz des gleichen Ausgangsemaniervermögens und gleicher Darstellungsweise höher liegt als beim reinen Eisenoxyd. Man könnte daraus schließen, daß durch den $Al_2O_3$-Zusatz die Diffusion von Emanation irgendwie erleichtert wird[19]). Es besteht aber auch die Möglichkeit von Sekundärerscheinungen, die den Effekt nur vortäuschen. Eine Entscheidung darüber, ob wirklich eine Gasdiffusion innerhalb der Krystalle des Mischoxyds möglich ist, kann aber durch das Emanations-Beladungs-Verfahren[12]) gefällt werden, das es ja gestattet, das Eindringen des Fremdgases Emanation in eine beliebige feste Substanz zu verfolgen.

### Einfluß steigender Temperatur auf das Diffusionsvermögen.

Bei starker Steigerung der Beladungstemperatur, die zu erheblichen Versuchsschwierigkeiten führt, tritt in dem Verhalten der gealterten Oxyde eine grundsätzliche Änderung ein. Die gasförmige Emanation beginnt in die feste Substanz einzudringen. Dabei scheint sich auch hier zu zeigen, daß das zusätzliche Eindringen durch den $Al_2O_3$-Zusatz etwas verzögert wird[20]).

Es ergeben sich hier also Werte für die „Dichte", die stark ansteigen und so auf eine höhere Dichte schließen lassen (Tafel 6, S. 11).

Der Ausdruck „Dichte" verliert hier seinen physikalischen Sinn. Die Emanation dringt hier infolge erhöhter[21]) Molekular- und Gitterbewegung in die feste Substanz ein und löst sich dort gleichsam. Da aber die Volumen-

[18]) Ref. in G. F. Hüttig, Angew. Chem. **49**, 824 [1936].

[19]) Nach Ergebnissen, die sich auf wiederholte Messungen an Präparaten bis zu einem Alter von 360 Tagen erstreckten, scheint auch die Stabilität bei 20° bei allen Eisen-Aluminiumoxyd-Präparaten besonders groß zu sein, das Emaniervermögen bleibt konstant. Die reinen Eisenoxyd-Präparate zeigen bei gleicher Vorbehandlung ein geringes Absinken der Werte mit fortschreitendem Alter.

[20]) Die Meß-Schwankungen, die im Wesen des Verfahrens liegen, gestatten keine Aussagen über die genaue Temperatur des Ansteigens.

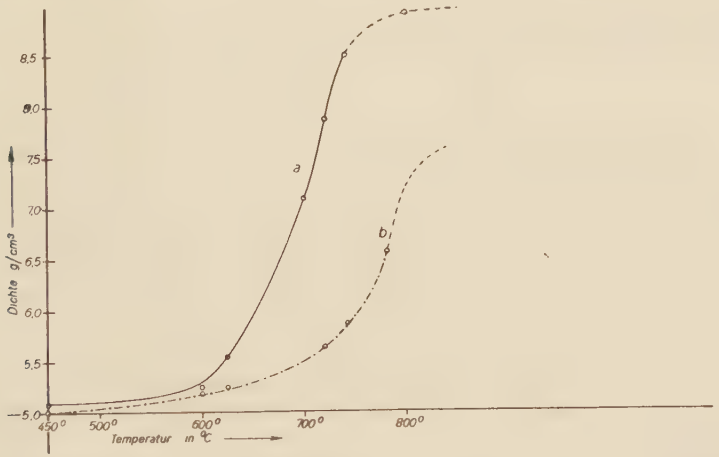
[21]) Es muß darauf hingewiesen werden, daß nur die relative Emanationsmenge steigt. Absolut gemessen führt die höhere Temperatur im Eisenoxyd und im Versuchskölbchen zu einer Abnahme der Konzentration. Die Meßgenauigkeit sinkt aus experimentellen Gründen übrigens recht stark.

Tafel 6.

Einfluß der Temperatur auf das Diffusionsvermögen.

| Meß-Temperatur | „Dichte" $Fe_2O_3$ (Emanations-Verfahren) | Dichte $Fe_2O_3$ (Xylol--Verfahren) | „Dichte" $Fe_2O_3/Al_2O_3$ (Emanations-Verfahren) | Dichte $Fe_2O_3/Al_2O_3$ (Xylol-Verfahren) |
|---|---|---|---|---|
| 450° | 5.1 | nach langer | 5.0 | vorerhitzt |
| 600° | 5.2 | Vorerhitzung | 5.25 | auf 900°, |
| 620° | 5.55 | auf 900°: 5.1. | 5.3 | gemessen bei 20°: |
| 700° | 7.1 | Dichte | — | 4.8 |
| 720° | 7.8 | $\alpha$-$Fe_2O_3$ nach | 5.66 | 4.9 |
| 740° | 8.5 | Literatur- | 5.9 | |
| 780° | — | Angaben[22]): | 6.56 | |
| 800° | 8.9 | 4.9 bis 5.25 | — | |

bestimmung bei dieser Methode eine Aktivitätsmessung der vorhandenen Emanation ist, wird die im Zwischengitterraum gelöste Emanation mitgemessen und täuscht so eine höhere Dichte vor. Somit werden die ansteigenden Werte für die „Dichte" ein Kriterium für das Eindringen des Fremdgases Emanation in das Gitter selbst. Der Befund deckt sich im übrigen mit den Ergebnissen, die vorher mit der Hahnschen Emaniermethode erzielt wurden. Bemerkenswert ist hierbei der Unterschied, der sich zwischen reinem Eisen-



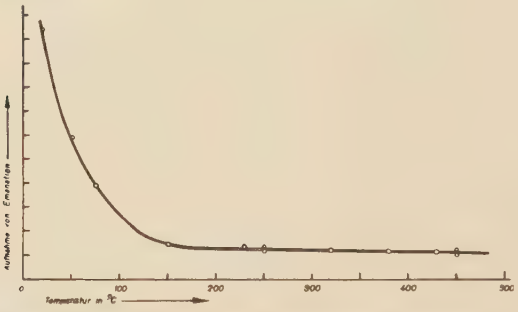

Abbild. 3. Scheinbare Dichte von Eisenoxyd (Kurve a) und Eisen-Aluminiumoxyd (Kurve b) bei hohen Temperaturen.

oxyd und Eisen-Aluminiumoxyd ergibt. Während dort die Gasaufnahme bei Temperatursteigerung schon bei etwa 620° sehr erheblich ist, findet man hier in diesem Gebiet noch fast konstante Werte. Es ergibt sich also in Übereinstimmung mit den früher beschriebenen Versuchen nach der Hahnschen Emaniermethode, daß das zugesetzte Aluminiumoxyd auch in dieser Hinsicht Einflüsse[11]) ausübt (Abbild. 3).

[22]) Ein Zimmertemperatur-Wert konnte wegen der hier stattfindenden Adsorption nicht gemessen werden. Vergl. hierzu den Abschnitt: „Die Gasadsorption an Eisenoxyd".

## Die Gasadsorption an Eisenoxyd.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen erfolgten durchweg bei Temperaturen oberhalb 250°. Unterhalb dieser Temperatur lassen sich mit dem Emanations-Beladungs-Verfahren genaue Messungen nicht durchführen. Der Grund liegt darin, daß das Eisenoxyd beträchtliche Mengen des Edelgases Emanation adsorbiert (Abbild. 4). Dieser Befund, der schon früher[12]) am Zinksulfid beobachtet wurde, scheint im Widerspruch zu stehen mit den Ergebnissen der Hahnschen Emaniermethode, bei der eine wirkliche Adsorption nicht beobachtet wurde. Es sei deshalb darauf hingewiesen, daß es sich hier um extrem getrocknete Präparate handelt, die außerdem nach einem statischen Verfahren untersucht wurden, während die Hahnsche Methode durch stetige Wegführung der Emanation die Bildung einer stärkeren Adsorption an Eisenoxyd verhindert. Entsprechendes gilt auch für das Eisen-Aluminiumoxyd; es scheint sogar, daß bei diesem die Adsorption in dem gleichen Temperaturbereich wesentlich stärker ist. Genaue Messungen sollen später in anderem Zusammenhang durchgeführt werden.



Abbild. 4. Adsorption von Emanation an Eisenoxyd.

## Röntgenuntersuchung der Präparate.

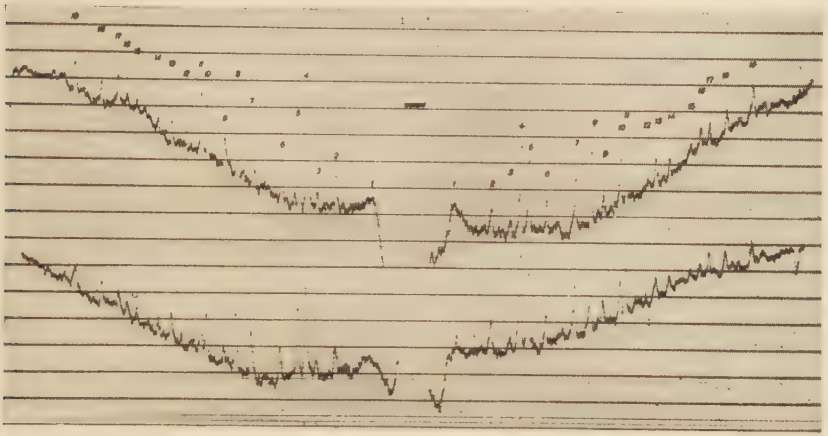
R. Brill und M. Renninger[23]) haben schon vor einiger Zeit darauf hingewiesen, daß der Einbau einer Fremdsubstanz sich in ähnlicher Weise auswirken muß wie das Vorhandensein von Lockerstellen. Diese Ansicht scheint durch den vorher beschriebenen Befund bestätigt. Die hier sozusagen künstlich erzeugten Lockerstellen führen dazu, daß im Mischoxyd eine größere Anzahl von atomaren Poren trotz eintretender Krystallisation erhalten bleibt. Im übrigen behindern diese Fremdatome aber bei steigender Temperatur das Eintreten der Gitterbewegung, so daß zusätzliche Diffusionswege später geöffnet werden. Diese Überlegungen lassen die Frage nach der Art des Einbaus der Fremdatome aufwerfen. Wir versuchten sie durch einige Röntgenaufnahmen orientierend zu klären.

Die Photometerkurven zweier Röntgendiagramme, Abbildd. 5 und 6, S. 13, die auf 600° erhitztes Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd gegenüberstellen, geben keine Klärung über die Art des Einbaus und die Verteilung des Aluminiumoxyds. Auch aus den Intensitäten beider Kurven lassen sich keine Schlüsse ziehen.

Aus den Aufnahmen geht hervor, daß das $Al_2O_3$ im System keine besondere Phase bildet. Es muß vorerst mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß es im $Fe_2O_3$-Gitter definierte Plätze an Stelle von $Fe_2O_3$ einnimmt. Wie weit die Stellen, die das $Al_2O_3$ besetzt, unregelmäßig verteilt sind, und wie weit sie daher als inkohärentes Gitter in einem kohärenten Verbande anzusehen

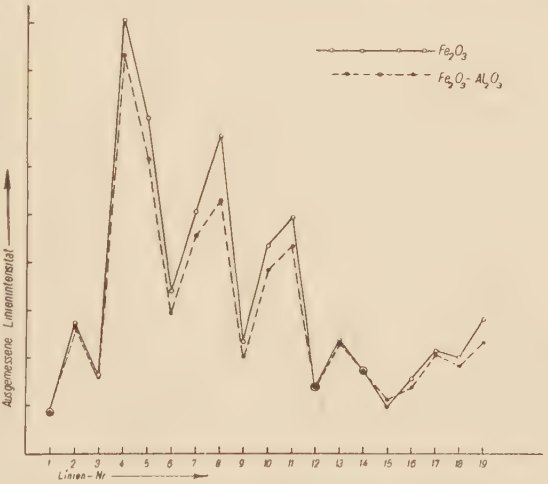
[23]) Ergebnisse der techn. Röntgenkunde **6**, 141 usw. [1938], Akad. Verl.-Ges. Leipzig.

,sind[24]), könnte nur eine genaue Diskussion der absoluten Intensitätswerte ergeben. Im besonderen müßte dazu das Verhältnis der Intensität der diffusen Reflexion zur Intensität der Interferenzen auf Grund absoluter Intensitäts-



Abbild. 5. Photometerkurven der Debye-Scherrer-Aufnahmen von auf 600° vorerhitztem Eisenoxyd. a) obere Kurve: reines $Fe_2O_3$; b) untere Kurve: $Fe_2O_3$ + 10 Mol.-% $Al_2O_3$.

messungen ermittelt werden. Dabei würden auch zuverlässige Aufschlüsse über den Grad von „Verspannungen" im Gitter erhalten werden, die möglicherweise das Emaniervermögen und die Gasaufnahme beeinflussen. Da die methodischen Voraussetzungen dafür inzwischen geschaffen wurden, sollen entsprechende Versuche zu gegebener Zeit durchgeführt werden.




Abbild. 6. Vergleich der Linien-Intensitäten von Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd.

### Zusammenfassung.

Es werden in gleichartiger Weise hergestellte und vorbehandelte Eisenoxyde und Eisen-Aluminiumoxyde mit Hilfe radioaktiver Verfahren sowie röntgenographisch untersucht.

Es ergibt sich, daß bei Steigerung der Temperatur diese Präparate sich weitgehend bis zu einer Temperatur, die oberhalb von 600° liegt, ändern. Dabei scheint der Aluminiumoxyd-Zusatz auf die Beseitigung ursprünglich vorhandener Fehlordnung im Gitter hemmend zu wirken.

[24]) R. Fricke, Ztschr. Elektrochem. **44**, 291 [1938].

Es konnte ferner gezeigt werden, daß durch den Aluminiumoxyd-Zusatz zum Eisenoxyd in geringem Umfang die Zugänglichkeit sehr feiner, atomarer Poren erhalten bleibt, so daß Gase in meßbaren Zeiten diffundieren können.

Bei hohen Temperaturen dringen Gase infolge einsetzender Gitterbewegung in das atomare Gefüge ein. Die Eindringtemperatur erscheint durch den Aluminium-Zusatz nach höheren Temperaturen hin verschoben.

Daraus ergibt sich, daß durch den Zusatz einer höher schmelzenden Komponente (10 Mol.-% $Al_2O_3$) zum Eisenoxyd die Gitterbeweglichkeit bei der Temperatur, bei der das reine Eisengitter zu schwingen anfängt, durch das fein verteilte Aluminiumoxyd erschwert wird.

Es ergibt sich außerdem, daß Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd in erheblichem Maße Gase zu adsorbieren vermögen, sofern nicht durch hohe Temperaturen die Adsorption verhindert wird, oder durch ständigen Abtransport die Konzentration so gering gehalten wird, daß eine Adsorption verwischt wird.

Bei dem Vergleich der Röntgenuntersuchungen ergibt sich zwischen Eisenoxyd und Eisen-Aluminiumoxyd kein Unterschied, der sichere Andeutungen über die Art des Einbaus von Aluminiumoxyd im Eisenoxyd zuläßt. Die Befunde lassen indes darauf schließen, daß das Aluminiumoxyd sich in einer Art Lösungszustand im Eisengitter befindet.

Diese Arbeit wurde durch den Ausbruch des Krieges unterbrochen und daher vorzeitig abgebrochen.

Herrn Professor Dr. P. A. Thiessen danke ich für die Unterstützung der Arbeit und sein ständiges Interesse bei ihrer Durchführung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich für die Bereitstellung von Apparaten und Mitteln zur Durchführung der Arbeit danken.

Weiterhin möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Dr. G. Graue für seine Unterstützung und bereitwillige Förderung der Arbeit danken.

## Lebenslauf.

Am 30. November 1911 wurde ich, Heinz-Werner Koch, als Sohn des Polizeibeamten Ernst Koch und seiner Ehefrau Frida, geb. Heyse, in Berlin geboren. Nach dem Besuch des Luisenstädtische Gymnasiums legte ich Ostern 1930 die Reifeprüfung ab. Zunächst arbeitete ich dann als Volontär in dem chemischen Laboratorium eines Berliner Nahrungsmittelbetriebes und belegte von Oktober 1930 an der Universität Berlin, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Während der Zeit meines Studiums war ich in verschiedenen chemischen Betrieben als Werkstudent tätig. Im Dezember 1936 legte ich den ersten Teil des chemischen Verbandsexamens ab. Nach weiteren zwei Semestern bestand ich im November 1937 den zweiten Teil des Verbandsexamens.

Im März 1938 begann ich mit der Ausführung der vorliegenden Dissertation am Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem unter Anleitung von Herrn Professor Dr. P. A. Thiessen. Im August 1939 mußte ich die Arbeit unterbrechen, da ich zum Heeresdienst eingezogen wurde.

Meine Lehrer waren die Professoren Bodenstein, Günther, Krause, Leuchs, Nernst, Ohle, Schlenk, H. J. Schumacher, Tiede, Thiessen, Thoms, Traube und Westphal.

Märkische Druckanstalt W. Hentschel K.-G., Berlin N 65